

**POLYMER ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

Patent Number: JP11111337  
Publication date: 1999-04-23  
Inventor(s): KAIDO HIDEKI  
Applicant(s):: TOSHIBA BATTERY CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP11111337  
Application JP19970275938 19971008  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M10/40 ; H01M4/02  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To maintain a preset resistance value for each unit, without generating mutual interferences by overlapping plural unit cells so that single-pole electrodes face opposite to each other, and interposing an insulating film between each unit.

**SOLUTION:** For example, six unit cells 11 -16 are laminated so that positive electrode layers 6 of positive electrodes 2a, 2b of single-pole electrodes face opposite to each other, and insulating films 9 is interposed between the positive electrode layers 6. The insulating film 9 is made of a polyimide-based resin, and thickness thereof is preferably set at 5-50  $\mu$  m. With this structure, interference with direct contact of both the positive electrode layers 6 of the positive electrodes 2 with each other is prevented, so as to maintain resistance of the unit 11 at a required value. As a result, a battery having a high charging and discharging efficiency even after the plural times of charging and discharging can be obtained.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-111337

(43)公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B

4/02

4/02

Z

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-275938

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(22)出願日

平成9年(1997)10月8日

(72)発明者 海藤 英樹

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

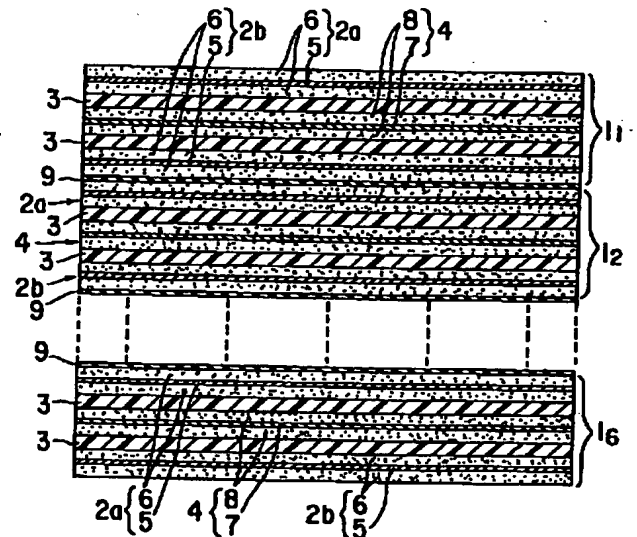
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 ポリマー電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 各素電池ユニットが互いに干渉し合うことなく設計値通りの抵抗等を有するポリマー電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 多孔質集電体の両面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む層を積層した一極性電極と、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含むゲル状電解質層と、多孔質集電体の両面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む層を積層した他極性電極と、前記ゲル状電解質層と、前記一極性電極とをこの順序で積層して素電池ユニットを構成し、かつ前記各ユニットを前記一極性電極同士が互いに対向するように複数重ねると共に、それらユニット間に絶縁性フィルムが介在したことを特徴とする。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 多孔質集電体の両面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む層を積層した一極性電極と、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含むゲル状電解質層と、多孔質集電体の両面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む層を積層した他極性電極と、前記ゲル状電解質層と、前記一極性電極とをこの順序で積層して素電池ユニットを構成し、かつ前記各ユニットを前記一極性電極同士が互いに対向するように複数重ねると共に、それらユニット間に絶縁性フィルムが介在したことを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項 2】 多孔質集電体の両面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む層を積層した一極性電極と、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含むゲル状電解質層と、多孔質集電体の両面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む層を積層した他極性電極と、前記ゲル状電解質層と、前記一極性電極とをこの順序で積層して素電池ユニットを構成し、かつ前記各ユニットを前記一極性電極同士が互いに対向するように複数重ねると共に、それらユニット間に非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含むゲル状電解質層を介在したことを特徴とするポリマー電解質二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー電解質二次電池に関する。

**【0002】**

【従来の技術】近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質とする正極とを具備したリチウム二次電池が知られている。しかしながら、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極を備えた二次電池は、充放電サイクルを繰り返すと負極にリチウムのデンドライトが発生するため、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。

【0003】このようなことから、米国特許第 5, 296, 318 号明細書には正極、負極および電解質層にポリマーを添加することにより柔軟性が付与されたハイブリッドポリマー電解質を有する再充電可能なリチウムインターカレーション電池、つまりポリマー電解質リチウム二次電池が開示されている。このポリマー電解質リチウム二次電池は、パンチドメタルのような多孔質集電体の両面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、非水電解液

およびこの電解液を保持するポリマーを含むゲル状電解質層と、パンチドメタルのような多孔質集電体にリチウムイオンを吸蔵放出し得る炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む負極層を積層した負極と、前記ゲル状電解質層と、前記正極とをこの順序で積層した構造を有する。

【0004】一方、前記電池を素電池ユニットとし、これらユニットを正極または負極が互いに対向するように積層する、つまり並列接続した積層型ポリマー二次電池が考えられている。

【0005】しかしながら、前述した積層型ポリマー二次電池では各素電池ユニットの正極における正極層同士または負極の負極層同士が直接接触しているため、ユニットの相互間での抵抗値等が変動する。このようなポリマー電解質二次電池は、複数回の充放電後の充放電効率低下する問題があった。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、各素電池ユニットが互いに干渉し合うことなく設計値通りの抵抗等を有するポリマー電解質二次電池を提供しようとするものである。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】本発明に係わるポリマー電解質二次電池は、多孔質集電体の両面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む層を積層した一極性電極と、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含むゲル状電解質層と、多孔質集電体の両面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む層を積層した他極性電極と、前記ゲル状電解質層と、前記一極性電極とをこの順序で積層して素電池ユニットを構成し、かつ前記各ユニットを前記一極性電極同士が互いに対向するように複数重ねると共に、それらユニット間に絶縁性フィルムが介在したことを特徴とするものである。

【0008】本発明に係る別のポリマー電解質二次電池は、多孔質集電体の両面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む層を積層した一極性電極と、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含むゲル状電解質層と、多孔質集電体の両面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む層を積層した他極性電極と、前記ゲル状電解質層と、前記一極性電極とをこの順序で積層して素電池ユニットを構成し、かつ前記各ユニットを前記一極性電極同士が互いに対向するように複数重ねると共に、それらユニット間に非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含むゲル状電解質層を介在したことを特徴とするものである。

**【0009】**

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるポリマー電解質二次電池を図 1 を参照して詳細に説明する。図 1

は、積層型ポリマー電解質二次電池を示す断面図である。複数、例えば6つの素電池ユニット1<sub>i</sub>～1<sub>6</sub>は、一極性電極、例えば正極2a、ゲル状電解質層3、他極性電極、例えば負極4、ゲル状電解質層3および一極性電極、例えば正極2bをこの順序で積層した構造を有する。前記正極2a、2bは、アルミニウム製の多孔質集電体5の両面に正極層6が担持された構造を有する。前記負極4は、銅製の多孔質集電体7の両面に負極層8を担持された構造を有する。6つの前記ユニット1<sub>i</sub>～1<sub>6</sub>は、前記正極2a、2bの正極層6同士が互いに対向するように積層されていると共に、前記正極2a、2bの正極層6同士の間に絶縁性フィルム9がそれぞれ介在されている。

【0010】次に、前述した正極2a、2b、ゲル状電解質層3、負極4および絶縁性フィルム9について詳細に説明する。

#### 1) 正極2a、2b

この正極2a、2bは、アルミニウム製の前記多孔質集電体5の両面に例えば活物質、導電材、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む前記正極層6を積層した構造を有する。

【0011】前記アルミニウム製の多孔質集電体5としては、例えばアルミニウム製パンチドメタル、アルミニウム製メッシュ、アルミニウム製エキスパンドメタル等を挙げることができる。

【0012】前記活物質としては、例えばリチウムマンガ複合酸化物、二酸化マンガ、 $Li_yNiO_2$ （ただし、 $y$ は原子比で $0.05 < y \leq 1.0$ である）のようなリチウム含有ニッケル酸化物、 $Li_yCoO_2$ （ただし、 $y$ は原子比で $0.05 < y \leq 1.0$ である）のようなリチウム含有コバルト酸化物、 $Li_yCo_zNi_{1-z}O_2$ （ただし、 $y$ 、 $z$ は原子比でそれぞれ $0.05 < y \leq 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ である）のようなリチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムのような種々の酸化物、二硫化チタン、二硫化モリブテンのようなカルコゲン化合物等を用いることができる。特に、リチウムマンガ複合酸化物が好ましい。かかるリチウムマンガ複合酸化物の中でも、組成式が $Li_xMn_2O_4$ （ただし、 $x$ は原子比で $0.05 < x \leq 2.0$ である）で表されるものを用いることが好ましい。このような組成のリチウムマンガ複合酸化物を含む正極を備えたポリマー電解質二次電池は、放電容量が向上される。

【0013】前記導電材としては、例えば人造黒鉛、アセチレンブラックなどのカーボンブラック等を用いることができる。前記電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0014】前記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネー

ト、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等を挙げるできる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0015】前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム( $LiClO_4$ )、六フッ化リン酸リチウム( $LiPF_6$ )、ホウフッ化リチウム( $LiBF_4$ )、六フッ化砒素リチウム( $LiAsF_6$ )、トリフルオロメタスルホン酸リチウム( $LiCF_3SO_3$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム $[LiN(CF_3SO_2)_2]$ などのリチウム塩(電解質)が挙げられる。前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、 $0.5 \sim 2.0$ モル/lとすることが望ましい。

【0016】前記ポリマーとしては、例えばビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体を用いることができる。このような共重合体において、VDFは共重合体の骨格部で機械的強度の向上に寄与し、HFPは前記共重合体に非晶質の状態を取り込まれ、前記電解液の保持とリチウムイオンの透過部として機能する。前記HFPの共重合割合は、前記共重合体の合成方法にも依存するが、通常、最大で20重量%前後である。

#### 【0017】2) ゲル状電解質層3

このゲル状電解質層3は、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む。

【0018】前記非水電解液およびポリマーは、前述した正極層で説明したのと同様なものが用いられる。

#### 3) 負極4

この負極4は、銅製の前記多孔質集電体7の両面にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む負極層8を積層した構造を有する。

【0019】前記多孔質集電体7としては、例えば銅製パンチドメタル、銅製メッシュ、銅製エキスパンドメタル等を挙げることができる。前記炭素質材料としては、例えば有機高分子化合物(例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等)を焼成することにより得られるもの、コークスや、ピッチを焼成することにより得られるもの、メソフェーズピッチを焼成することにより得られるもの、または人造グラファイト、天然グラファイト等を挙げることができる。中でも、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中において、 $500^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ の温度で、常圧または減圧状態で前記有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料を用いることが好ましい。

【0020】前記非水電解液およびポリマーは、前述した正極層で説明したのと同様なものが用いられる。

#### 4) 絶縁性フィルム9

この絶縁性フィルム9は、例えばポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂等からなる。

【0021】前記絶縁性フィルム9は、例えば3~100 $\mu$ m、より好ましくは5~50 $\mu$ mの厚さを有することが望ましい。前記絶縁性フィルム9の厚さを3 $\mu$ m未満にすると、ユニット間の絶縁を十分に取ることが困難になる。一方、前記絶縁性フィルム9の厚さが100 $\mu$ mを越えると、二次電池に占める絶縁性フィルムの体積が増大して体積エネルギー密度が低下する恐れがある。

【0022】なお、本発明に係わるポリマー電解質二次電池において素電池ユニットは、前述したように一極性電極として正極、他極性電極として負極を用いる場合に限らず、これを反対、つまり一極性電極として負極、他極性電極として正極を用いてもよい。

【0023】次に、図2に示す別の形態のポリマー電解質二次電池を説明する。図2は、折り畳み型ポリマー電解質二次電池を示す断面図である。負極11の両面にゲル状電解質層12a、12bを積層した構造の帯状体13は、例えば2回折り畳まれている。前記負極11は、銅製の多孔質集電体14の両面に負極層15を積層した構造を有する。折り畳まれた前記帯状体13の上下面および対向する面には、6つの正極16<sub>1</sub>~16<sub>6</sub>が配置されている。前記各正極16<sub>1</sub>~16<sub>6</sub>は、アルミニウム製の多孔質集電体17の両面に正極層18が担持された構造を有し、一方の正極層18が前記帯状体13に接触して積層されている。

【0024】このような各部材の配置において、第1正極16<sub>1</sub>とゲル状電解質層12aと前記負極11とゲル状電解質層12bと第2正極16<sub>2</sub>とにより第1素電池ユニット19<sub>1</sub>；第3正極16<sub>3</sub>と前記ゲル状電解質層12aと前記負極11と前記ゲル状電解質層12bと第4正極16<sub>4</sub>とにより第2素電池ユニット19<sub>2</sub>；第5正極16<sub>5</sub>と前記ゲル状電解質層12aと前記負極11と前記ゲル状電解質層12bと第6正極16<sub>6</sub>とにより第3素電池ユニット19<sub>3</sub>；をそれぞれ構成している。

【0025】前記第1、第2の素電池ユニット19<sub>1</sub>、19<sub>2</sub>間、および前記第2、第3の素電池ユニット19<sub>2</sub>、19<sub>3</sub>間は、それらの正極16<sub>2</sub>~16<sub>5</sub>の正極層18同士が互いに対向すると共に、それら集電体17同士の間に絶縁性フィルム20がそれぞれ介在されている。

【0026】このような図2に示す構造の折り畳み型ポリマー電解質二次電池は、図3に示す負極11の両面にゲル状電解質層12a、12bを積層した構造の帯状体13の一方の面に第1、第4、第5の正極16<sub>1</sub>、16<sub>4</sub>、16<sub>5</sub>を所定の間隔をあけてその長さ方向に積層し、前記帯状体13の他方の面に第2、第3、第6の正極16<sub>2</sub>、16<sub>3</sub>、16<sub>6</sub>を所定の間隔をあけてその長さ方向に積層して長尺素材を作製した後、この長尺素材

を前記第2、第3の正極16<sub>2</sub>、16<sub>3</sub>同士、前記第4、第5の正極16<sub>4</sub>、16<sub>5</sub>同士が互いに対向するように2回折り畳み、かつそれらの間に絶縁性フィルム20をそれぞれ介在させることにより組み立てられる。

【0027】前記正極16<sub>1</sub>~16<sub>6</sub>、ゲル状電解質層12a、12b、負極11および絶縁性フィルム20は、前述した図1に示すポリマー電解質二次電池で説明したのと同様なものが用いられる。

【0028】なお、前述した図2では負極を共通とし、正極を分割した構造にしたが、これに限定されない。例えば正極を共通とし、負極を分割した構造、つまり正極の両面にゲル状電解質層を積層した構造の帯状体を用い、折り畳まれた帯状体の上下面および対向面に負極を配置することを許容する。

【0029】以上説明した本発明によれば、一極性電極、例えば正極同士（正極層同士）が互いに対向するように配置された複数の素電池ユニットの間に絶縁性フィルムを介在することによって、各素電池ユニットが正極の正極層同士が互いに直接接触することに伴う干渉を回避して各ユニットを設計値通りの抵抗等を維持することができる。その結果、複数回の充放電後においても、高い充電効率を有するポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0030】次に、本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池を説明する。この二次電池は、前述した図1、図2の絶縁性フィルムの代わりにゲル状電解質層を各素電池ユニットの一極性電極、例えば正極同士（正極層同士）の間に介在した構造を有する。

【0031】前記ポリマー電解質層は、ユニットに内蔵されるものと同様なものが用いられる。前記正極間に介在されるゲル状電解質層は、5~200 $\mu$ m、より好ましくは5~100 $\mu$ mの厚さを有することが望ましい。

【0032】以上説明した本発明によれば、一極性電極、例えば正極同士（正極層同士）が互いに対向するように配置された複数の素電池ユニットの間にゲル状電解質層を介在することによって、各素電池ユニットが正極層同士が互いに直接接触することに伴う干渉を回避して各ユニットを設計値通りの抵抗等を維持することができる。また、前記ゲル状電解質層は各ユニットへの電解液のリザーバとして機能するため、各ユニットの電解液量を一定にすることができる。その結果、複数回の充放電後においても、高い充電効率を有するポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0033】

【実施例】以下、本発明のより好ましい実施例を前述した画面を参照して詳細に説明する。

（実施例1）

<正極の作製>活物質として組成式が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン複合酸化物と、カーボンブラックと、アセトンにビニリデンフロライドヘキサフル

オロプロピレン (VdF-HFP) の共重合体粉末と、フタル酸ジブチル (DBP) の混合物をアセトン中で混合してペーストを調製した。なお、前記  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、カーボンブラック、VdF-HFP 共重合体粉末および DBP の混合比率は、56 重量%、5 重量%、17 重量%、22 重量% である。つづいて、前記ペーストをポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に厚さ  $100\mu\text{m}$ 、幅  $200\text{mm}$  になるように塗布し、シート化した。ひきつづき、この正極層をアルミニウム製の帯状端子部を有するアルミニウム製エキスパンドメタルからなる多孔質集電体の前記端子部を除く両面に熱ロールで加熱圧着することにより電解液未含浸正極層が形成された正極素材を作製した。

【0034】＜負極の作製＞活物質としてメソフェーズピッチ系炭素繊維と、VdF-HFP 共重合体粉末と DBP とをアセトン中で混合することによりペーストを調製した。なお、前記炭素繊維、VdF-HFP 共重合体粉末および DBP の混合比率は、58 重量%、17 重量%、25 重量% である。つづいて、前記ペーストをポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に厚さ  $100\mu\text{m}$ 、幅  $200\text{mm}$  になるように塗布し、シート化した。ひきつづき、この負極層を銅製の帯状端子部を有する銅製エキスパンドメタルからなる多孔質集電体の前記端子部を除く両面に熱ロールで加熱圧着することにより電解液未含浸負極層が形成された負極素材を作製した。

【0035】＜ゲル状電解質層の作製＞酸化ケイ素粉末 33 重量部、VdF-HFP 共重合体粉末 22.2 重量部および DBP 44.5 重量部とをアセトン中で混合することによりペーストを調製した。つづいて、前記ペーストをポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に厚さ  $100\mu\text{m}$ 、幅  $200\text{mm}$  になるように塗布し、シート化することにより電解液未含浸ゲル状電解質素材を作製した。

【0036】＜非水電解液の調製＞エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) が体積比で 2:1 の割合で混合された非水溶媒に電解質としての  $\text{LiPF}_6$  をその濃度が  $1\text{mol/l}$  になるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0037】得られた正極素材 (寸法:  $48\text{mm} \times 90\text{mm}$ )、ゲル状電解質素材 (寸法:  $50\text{mm} \times 100\text{mm}$ )、負極素材 (寸法:  $50\text{mm} \times 100\text{mm}$ )、ゲル状電解質素材 (寸法:  $50\text{mm} \times 100\text{mm}$ ) および正極素材 (寸法:  $48\text{mm} \times 90\text{mm}$ ) をこの順序で重ね、これらを  $130^\circ\text{C}$  に加熱した剛性ロールにて加熱圧着して積層し、素電池を作製した。つづいて、この素電池中の可塑剤を注出し、乾燥させた素電池を 1 ユニットとし、それらの間に厚さ  $8\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルム: PET (寸法:  $50\text{mm} \times 100\text{mm}$ ) を介在して 3 層積層することにより幅  $50\text{mm}$ 、奥

行き  $100\text{mm}$ 、高さ  $2.8\text{mm}$  の積層物を得た。ひきつづき、この積層物の正負極の多孔質集電体の帯状端子部に外部端子をそれぞれ超音波溶接等により接続した。

【0038】次いで、内面側から厚さ  $50\mu\text{m}$  アイオノマー樹脂フィルム、厚さ  $10\mu\text{m}$  の Al 箔および厚さ  $12\mu\text{m}$  の PET フィルムをこの順序で積層した 3 層構造の帯状積層フィルム上に前記積層物をそれら正負極の外部端子が前記積層フィルムの短辺から延出するように載せた後、前記積層フィルムを中央でその短辺と平行に前記積層物を包むように折り曲げた。つづいて、前記折り曲げ部を除く幅  $10\text{mm}$  の 3 つの側辺を熱シールした。ただし、前記外部端子が延出される側辺を除く 2 側辺のうちの一方の側辺の一部を未シール部として残した。その後、前記未シール部を通して前記非水電解液を内部に注入し、未シールを再度、熱融着することにより外装材により前記積層物を密封した構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

【0039】(実施例 2) PET フィルムの代わりにゲル状電解質素材 (寸法:  $50\text{mm} \times 100\text{mm} \times 20\mu\text{m}$  厚さ) を素電池ユニット間に介在した以外、実施例 1 と同様な方法によりポリマー電解質二次電池を製造した。

【0040】(比較例 1) 素電池ユニット間に PET フィルムを介在しない以外、実施例 1 と同様な方法によりポリマー電解質二次電池を製造した。

【0041】(実施例 3) ＜負極の作製＞活物質としてメソフェーズピッチ系炭素繊維と、VdF-HFP 共重合体粉末と DBP とをアセトン中で混合することによりペーストを調製した。なお、前記炭素繊維、VdF-HFP 共重合体粉末および DBP の混合比率は、58 重量%、17 重量%、25 重量% である。つづいて、前記ペーストをポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に厚さ  $100\mu\text{m}$ 、幅  $100$ 、長さ  $150\text{mm}$  になるように塗布し、シート化した。ひきつづき、この負極層を銅製の帯状端子部を有する銅製エキスパンドメタルからなる多孔質集電体の両面に熱ロールで加熱圧着することにより電解液未含浸負極層が形成された負極素材を作製した。

【0042】得られた負極素材の両面に実施例 1 と同様なゲル状電解質素材 (寸法:  $100\text{mm} \times 150\text{mm}$ ) を重ね、さらに実施例 1 と同様な 6 つの正極素材 (寸法:  $100\text{mm} \times 42\text{mm}$ ) を前記表裏面の電解質層に所定の  $6\text{mm}$  の間隔をあけて重ね、これらを  $130^\circ\text{C}$  に加熱した剛性ロールにて加熱圧着して積層することにより前述した図 3 に示す帯状体の両面に正極を設けた長尺素材を作製した。つづいて、この長尺素材をその両面の正極同士が対向すると共に、それら対向する正極間に厚さ  $8\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルム (寸法:  $100\text{mm} \times 42\text{mm}$ ) を介在させて 2 回折り畳むことにより幅  $100\text{mm}$ 、奥行き  $100\text{mm}$ 、高さ  $8$ 、

6mmの折り畳み積層物を得た。ひきつづき、この折り畳み積層物の正負極の多孔質集電体の帯状端子部に外部端子をそれぞれ超音波溶接等により接続した。

【0043】次いで、前記折り畳み積層体を実施例1と同様に外装材内に密封し、非水電解液を注入し、外装材の未シール部を再シールすることによりポリマー電解質二次電池を製造した。

【0044】(実施例4) PETフィルムの代わりにゲル状電解質素材(寸法: 50mm×100mm×20μm厚さ)を素電池ユニット間に介在した以外、実施例3と同様な方法によりポリマー電解質二次電池を製造し

た。

【0045】(比較例2) 素電池ユニット間にPETフィルムを介在しない以外、実施例3と同様な方法によりポリマー電解質二次電池を製造した。

【0046】得られた実施例1～4および比較例1、2の二次電池について、0.5Cレートで充放電を行い、100サイクル、200サイクルおよび300サイクル後の充電効率を調べた。その結果を下記表1に示す。

【0047】

【表1】

	100サイクル 後の充放電効率	200サイクル 後の充放電効率	300サイクル 後の充放電効率
実施例1	97%	94%	85%
実施例2	99%	97%	90%
比較例1	95%	87%	70%
実施例3	96%	92%	81%
実施例4	98%	96%	87%
比較例2	95%	83%	66%

【0048】前記表1から明らかなように実施例1～4の二次電池は比較例1、2の二次電池に比べてサイクル数の増加に伴う充電効率の低下度合が著しく抑えられることがわかる。特に、ユニット間のゲル状電解質層を介在させた実施例2、4の二次電池は、実施例1、3に比べてさらに高い充電効率を有することがわかる。

【0049】なお、前記実施例1、2では素電池ユニットを3層積層した構造にしたが、2層または4層以上の素電池ユニットを積層してポリマー電解質二次電池を構成してもよい。前記実施例3、4では素電池ユニットを2回折り畳んだ構造にしたが、3回以上折り畳んでポリマー電解質二次電池を構成してもよい。

【0050】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、各素電池ユニットが互いに干渉し合うことなく設計値通りの抵抗等を有し、複数回の充放電後において高い充電効

率を有するポリマー電解質二次電池を提供することができ。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る積層型ポリマー電解質二次電池を示す断面図。

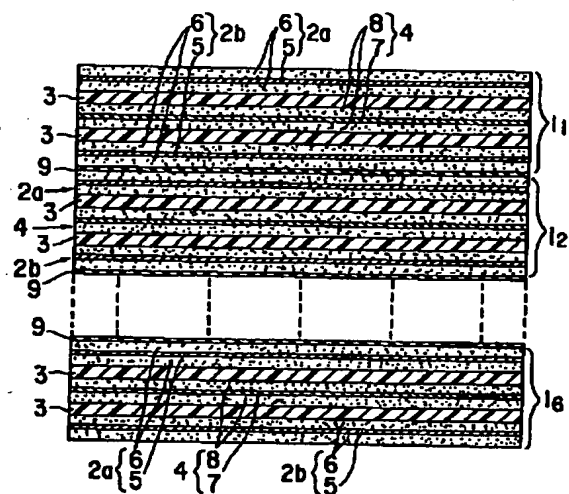
【図2】本発明に係る折り畳み型ポリマー電解質二次電池を示す断面図。

【図3】図2のポリマー電解質二次電池を製造する前の長尺素材を示す斜視図。

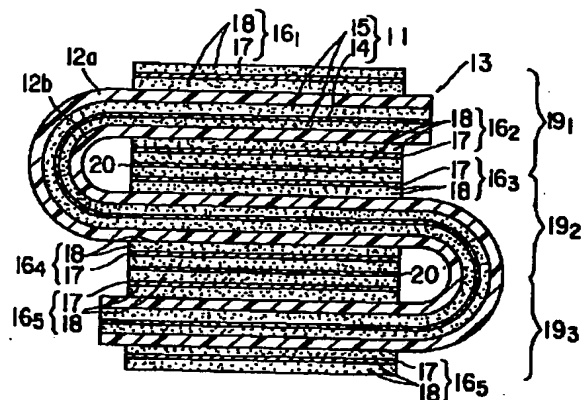
【符号の説明】

1<sub>1</sub>～1<sub>8</sub>、19<sub>1</sub>～19<sub>3</sub>…素電池ユニット、  
2a、2b、16<sub>1</sub>～16<sub>8</sub>…正極、  
3、12a、12b…ゲル状電解質層、  
4、11…負極、  
9、20…絶縁性フィルム。

【図 1】



【圖 2】



【図 3】

